

# TRATAMIENTOS DE CONVERSIÓN ATÓXICOS Y ECO-COMPATIBLES PARA LA PROTECCIÓN DE ACERO ELECTROCINCADO

## NON-TOXIC AND ECO-COMPATIBLE CONVERSION TREATMENT FOR THE PROTECTION OF ELECTRO GALVANISED STEEL

A.R. Di Sarli<sup>1</sup>, C.R. Tomachuk<sup>2</sup> y C.I. Elsner<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CIDEPINT: Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CICPBA-CONICET La Plata), Av. 52 s/n entre 121 y 122 B1900AYB La Plata, Argentina. E-mail: ardisarli@cidepint.gov.ar

<sup>2</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CCTM, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CEP 05508-000, São Paulo – SP, Brasil. E-mail: tomazuk@gmail.com

**RESUMEN:** La resistencia a la corrosión de recubrimientos basados en cinc puro puede ser mejorada mediante la aplicación de adecuados tratamientos de pasivación. Los compuestos de cromo hexavalente han sido ampliamente utilizados para la formulación de películas de conversión capaces de proveer mejor protección anticorrosiva así como también propiedades de anclaje al sistema de pintado. Sin embargo, el hecho que sean fabricados usando agentes químicos peligrosos para la salud pública y el medio ambiente, obliga a desarrollar tecnologías alternativas y “verdes” con una también efectiva performance protectora. Este desafío ha sido aceptado y procurado resolver por numerosos laboratorios de I+D distribuidos alrededor del mundo. En tal dirección, el objetivo del presente trabajo es estudiar el comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos de cinc obtenidos a partir de baños alcalinos libres de cianuro y luego sometidos a tratamientos de pasivación basados en  $\text{Cr}^{3+}$ . La tarea experimental involucró medidas electroquímicas (potencial de corrosión e impedancia) a cortos tiempos de inmersión en una solución 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  así como también la caracterización de la microestructura y morfología superficial mediante SEM y EDXS. El análisis e interpretación de los datos obtenidos permite inferir que: 1) los cambios superficiales más significativos tienen lugar dentro de las primeras horas de exposición; y 2) el tratamiento de conversión basado en  $\text{Cr}^{3+}$  podría ser, en principio, una alternativa electroquímicamente aceptable, no poluyente ni tóxica para reemplazar a los tradicionales con  $\text{Cr}^{6+}$ .

**Palabras Clave:** Zinc; tratamientos de conversión; espectroscopia de impedancia electroquímica; corrosión; tecnologías ambientalmente aceptables.

**ABSTRACT:** The corrosion resistance of pure zinc coatings can be improved through the application of suitable chemical passivation treatments. Hexavalent chromium compounds have widely been used to formulate conversion layers providing better anticorrosive protection as well as anchorage properties to painting systems. However, taking into account that they are produced using hazardous chemical ingredients, the development of alternative and “green” technologies with equivalent protective performance is a paramount purpose of many R&D laboratories working around the world. In the present paper, the corrosion behavior of zinc coatings obtained from free-cyanide alkaline baths and latterly subjected to a  $\text{Cr}^{3+}$  based passivation treatment, with and without a sealing treatment, was studied. The experimental work involved electrochemical impedance spectroscopy measurements in 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution, surface microstructural and morphological characterization by electronic microscopy as well as chemical analysis by EDXS. The analysis and interpretation of all the data coming from these battery of tests allowed inferring that both the  $\text{Cr}^{3+}$  based conversion treatment + adequate sealer presented a good corrosion resistance and, therefore, they could be used as a none polluting nor toxic alternative to the traditional chromate coatings.

**Key Words:** Zinc, conversion treatment, electrochemical impedance spectroscopy, corrosion; green technologie.

## 1. INTRODUCCIÓN

La corrosión del acero galvanizado es uno de los mayores problemas a ser enfrentados en el campo industrial. Sin embargo, este material podría ver incrementada su resistencia anticorrosiva si la superficie de cinc fuera protegida depositando sobre ella una capa de conversión. El término película de reconversión, tal como es usado en la industria de acabados metálicos, se refiere a la conversión de una superficie metálica en una superficie que aceptará más fácilmente la aplicación de un recubrimiento y/o proveerá una mayor resistencia a la corrosión [1]. Los recubrimientos de conversión para el cinc han sido usados desde los inicios de 1920 y existe un gran número de ellos en el mercado [2]. Uno de los más importantes, el cromado, aporta un número de funciones al actuar como inhibidor anódico, formando una capa pasiva capaz de disminuir la velocidad de disolución del cinc y, también como inhibidor catódico al reducir la velocidad de la reacción de reducción del oxígeno sobre la superficie metálica y, con ello, evitar la formación de ampollas [3].

Respondiendo a las cada vez más rigurosas actividades destinadas a proteger el medio ambiente, en años recientes han surgido importantes avances en el desarrollo de nuevos y materiales menos contaminantes. En línea con este propósito, recubrimientos de conversión libres de cromatos para ser aplicados sobre chapas de acero están siendo investigados en todo el mundo con el fin de utilizarlos en industrias tales como la alimenticia, de electrodomésticos, automotriz, etc. En tal sentido, la alternativa más explorada desde 1970 es la que incluye el reemplazo de  $\text{Cr}^{6+}$  por  $\text{Cr}^{3+}$  [4-8]. La principal ventaja de los baños que contienen  $\text{Cr}^{3+}$  es que estos iones no son tóxicos y, por ende, constituyen alternativas ambientalmente amigables. Sin embargo, su resistencia a la corrosión es generalmente menor que la del  $\text{Cr}^{6+}$  [9-11]. Consecuentemente, varios y recientes trabajos han enfocado la mejora de esa propiedad sometiendo las capas de conversión basadas en  $\text{Cr}^{3+}$  a un tratamiento de sellado. Bellezze et al. [9] reportaron que dicha resistencia a la corrosión aumentaba dramáticamente mediante el sellado en solución conteniendo Si. Según Fonte et al. [12], la capa de conversión formulada a base de  $\text{Cr}^{3+}$  en baños conteniendo iones metálicos tales como  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  mostraba mayor resistencia a la corrosión que la obtenida en ausencia de esos metales de transición.

El objetivo prioritario del presente trabajo fue estudiar el comportamiento a corto tiempo de inmersión ( $\leq 24$  h) de tratamientos de conversión no tóxicos y ambientalmente amigables que puedan reemplazar satisfactoriamente a los basados en  $\text{Cr}^{6+}$ . Para ello, el comportamiento frente a la corrosión de chapas de acero electrogalvanizado cubiertas con tratamientos de conversión alternativos libres de  $\text{Cr}^{6+}$  fue evaluado durante las primeras 24 h de exposición en solución 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mediante la obtención de espectros de impedancia electroquímica. La

morfología y composición química de las muestras "tal como recibidas" también fueron caracterizadas.

## 2. MATERIALES Y MÉTODO

### 2.1 Preparación de las muestras

Antes de electrodepositar el cinc, las chapas de acero con bajo carbono AISI 1010, 7 cm x 10 cm x 0,1 cm, fueron desengrasadas sumergiéndolas durante 3 min en solución alcalina a temperatura ambiente y densidad de corriente 3 A.dm<sup>-2</sup> con el fin de mejorar la humectabilidad superficial y eliminar impurezas. Luego, fueron enjuagadas con agua desionizada, decapadas con HCl 1:1 con inhibidor para evitar el ataque del acero base, enjuagadas con agua desionizada, activadas durante 20 s en solución 5% difluoruro de amonio y vueltas a enjuagar con agua desionizada. Finalizada esta etapa, las chapas fueron electrogalvanizadas industrialmente mediante inmersión en un baño alcalino libre de cianuro conteniendo 11 g.L<sup>-1</sup> de  $\text{Zn}^{2+}$ , 170 g.L<sup>-1</sup> de KOH, 50 g.L<sup>-1</sup>  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 10 mL.L<sup>-1</sup> de aditivo comercialmente disponible, 1 mL.L<sup>-1</sup> agente abrillantador, 10 mL.L<sup>-1</sup> de acondicionador, y las siguientes condiciones operativas: densidad de corriente catódica: 2 A.dm<sup>-2</sup>, temperatura 25 °C, tiempo de aplicación 45 min. Inmediatamente después de finalizada la deposición de cinc, cada muestra fue activada con  $\text{HNO}_3$ , pH = 1, y posteriormente cubierta con uno de los tratamientos de conversión a base de  $\text{Cr}^{3+}$  descritos en la Tabla 1.

Tabla 1. Descripción de las muestras ensayadas

MUESTRA	Tratamiento de conversión	Proveedor de baños y selladores
TA	Capa de conversión base $\text{Cr}^{3+}$ color azul	Labrits
TAC	TA + sellante 1 (con inhibidores de corrosión y sílice coloidal estabilizada con aditivos orgánicos)	Labrits + Atotech
Z66	Capa de conversión base $\text{Cr}^{3+}$ , con adición de fluoruro, color azul	SurTec
Z666	Z66 + sellante 2 (inorgánico a base de polisilicato de litio + Dynasylan SIVO 110 con $\text{SiO}_2$ )	SurTec
Z665	Z66 + sellante 3 (emulsión acuosa orgánica a base de copolímero etilénico)	SurTec
Z80	Capa de conversión base $\text{Cr}^{3+}$ , con adición de cobalto, color verde iridiscente	SurTec
Z806	Z80 + sellante 2	SurTec
Z805	Z80 + sellante 3	SurTec

También fueron estudiados tres tipos de tratamientos sellantes aplicados sobre las películas de conversión.

Los parámetros operativos utilizados para obtener las capas de conversión son detallados en la Tabla 2. Se denota que tanto los baños como los procedimientos utilizados respondieron a

las recomendaciones contenidas en las hojas técnicas emitidas por los respectivos fabricantes. Antes de depositar el baño de conversión, las superficies fueron activadas en solución  $\text{HNO}_3$  ( $\text{pH} = 1$ ) durante 20 s. Finalizada esta etapa, las muestras fueron lavadas con agua desionizada y luego secadas en estufa durante 15 minutos.

Los tratamientos de sellado 1 aplicado a las muestras TA (para obtener las muestras TAC), y 2 a las muestras Z66 y Z80 (para obtener, respectivamente, las muestras Z666 y Z806) contenían polisilicato de litio e inhibidores de la corrosión en su formulación mientras que, el sellante 3 aplicado en las muestras Z66 y Z80 (para obtener, respectivamente, las muestras Z665 y Z805), estaba constituido por la solución acuosa de un copolímero etilénico.

## 2.2 Medidas de espesor del recubrimiento

Fue utilizado el método por inducción magnética provisto por el equipo DUALSCOPE MP4 de Helmut Fischer, según la norma ASTM B499-09 [13]. Para evaluar el espesor de la capa de conversión, las muestras fueron cortadas y su sección transversal observada mediante SEM.

**Tabla 2.** Condiciones operativas al aplicar el tratamiento de conversión

MUESTRA	Parámetros				Agitación
	pH	Temperatura del baño de secado (°C)	Tiempo de inmersión (s)	Espesor de la película (nm)	
TA	1,8	25/60	30	60±5	mecánica
TAC	8,0	25/60	15	60±5	
Z66	1,8	25/60	30	60±5	
Z666	8,5	40/90	30	60±5	
Z665	9,0	25/90	20	60±5	
Z80	1,8	60/80	60	300±15	
Z806	8,5	40/90	30	300±15	
Z805	9,0	25/90	20	300±15	

## 2.3 Análisis químico cuali-cuantitativo y morfológico

El análisis morfológico de los recubrimientos fue realizado mediante SEM con un microscopio LEO 440i mientras que la composición cualitativa y semi-cuantitativa de los recubrimientos se obtuvo por medio de EDXS llevada a cabo con el mismo equipamiento provisto con un detector de silicio y energía de 20 keV.

## 2.4 Medidas de impedancia electroquímica

La celda electroquímica utilizada fue la clásica con tres electrodos en la que el contraelectrodo era una lámina de Pt, el de referencia uno de Calomel Saturado ( $\text{ECS} = +0,244 \text{ V vs. ENH}$ ), y el de trabajo, cada chapa de acero recubierto con una superficie geométrica de  $15,9 \text{ cm}^2$ . Todas las medidas fueron ejecutadas

a temperatura ambiente ( $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en solución  $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ . Los espectros de impedancia en el intervalo de frecuencias  $10^{-3} \leq f \text{ (Hz)} \leq 10^5$  fueron obtenidos, en modo potenciostático y en el potencial a circuito abierto, en función del tiempo de inmersión en la solución  $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ . Para ello, fue utilizado un analizador de la respuesta de frecuencia FRA Solartron 1255 acoplado a una interfaz electroquímica EI Solartron 1286. La amplitud de la señal sinusoidal fue  $15 \text{ mV}$  pico a pico. Los espectros experimentales fueron ajustados e interpretados usando modelos de circuitos eléctricos equivalentes desarrollados por Boukamp [14].

Teniendo en cuenta que el comportamiento frente a la corrosión de materiales pasivados, pintados y/o multi-recubiertos depende estrictamente de los procedimientos de producción utilizados, cada uno de los ensayos fue realizado sobre tres réplicas de cada tipo de muestra y el promedio de sus resultados es el reportado.

## 3. RESULTADOS

El espesor total del recubrimiento así como también la composición e identificación de las muestras ensayadas son reportados en la Tabla 3. En ésta puede verse que el sellante 1 aplicado a las muestras TA para obtener las TAC incrementó levemente el espesor del recubrimiento. Por su parte, los sellantes 2 y 3 produjeron el mismo tipo de efecto al ser aplicados a las muestras Z66 o Z80 para obtener Z666- Z665 y Z806-Z805, respectivamente, resultados todos que estuvieron de acuerdo con lo esperado debido a la cantidad de silicio depositado puede hasta duplicar la de  $\text{Cr}^{3+}$  [15]. Asimismo pudo establecerse que, si bien eran muy delgadas ( $60 \text{ nm}$  las azules y  $300 \text{ nm}$  las verde iridiscentes), las películas de conversión depositadas eran aceptablemente uniformes en toda su extensión. A este respecto cabe acotar que, al investigar películas de conversión obtenidas de baños formulados con sales de  $\text{Cr}^{3+}$ , Preikschat et al. [16] reportaron que, en general, las películas de conversión azul y las verde iridiscentes depositadas sobre la capa de electrocinchado habían mostrado espesores promedio de  $300 \text{ nm}$  y  $800 \text{ nm}$ , respectivamente.

El análisis semi-cuantitativo de los componentes superficiales del recubrimiento mediante EDXS reveló la presencia de Cr, Fe, Co, Zn y Si (este último en las muestras selladas). La detección de Fe en todas las muestras fue atribuida a que el bajo espesor del recubrimiento permitía que la sonda del instrumento de medida alcanzara el sustrato base. En algunos casos, el tratamiento sellante produjo cambios en el contenido de cromo. Así, los sellantes 1 y 3 lo aumentaron probablemente debido a un efecto osmótico en tanto que, el 2, lo disminuyó indicando en este caso que, durante el sellado, algunos iones  $\text{Cr}^{3+}$  pueden ser perdidos a causa del ataque provocado por la alcalinidad del producto utilizado como sellante [9, 17]. Por su parte, los estudios con EDXS confirmaron que ambos sellantes tenían compuestos del silicio

en su formulación y que en el 3 su cantidad era menor. Los iones Co detectados en la muestra Z80 sugieren un mejoramiento en su resistencia a la corrosión [9]. Teniendo en cuenta que las medidas son puntuales y no de la muestra como un todo, la no detección de iones Co en las muestras Z805 y Z806 fue atribuido a que, probablemente, ciertas características químicas de los sellantes como, por ejemplo, la alcalinidad y/o el contenido de iones  $F^-$ , podrían provocar el ataque de la película de conversión y aún indeterminadas reacciones químicas condujeran a eliminar o disminuir el tenor de Co y/o de Cr.

**Tabla 3.** Características fisicoquímicas de las muestras ensayadas

Identificación de la muestra	Composición	Espesor (Zn + capa de conversión) ( $\mu m$ )
TA	1,6%Cr, 0,9% Fe, resto Zn	$9,7 \pm 0,76$
TAC	2,3%Cr, 1,2% Fe, 33,2% Si, 1,0%S, resto Zn	$10,4 \pm 0,59$
Z66	1,6%Cr, 0,9% Fe, resto Zn	$6,1 \pm 0,74$
Z666	0,7%Cr, 1,3% Fe, 18,8% Si, resto Zn	$8,4 \pm 0,05$
Z665	2,1%Cr, 1,0% Fe, 16,3%Si, resto Zn	$7,9 \pm 0,52$
Z80	7,3%Cr, 1,1 % Fe, 0,6%Co, resto Zn	$7,8 \pm 0,44$
Z806	3,5%Cr, 1,3% Fe, 26,7%Si, resto Zn	$10,4 \pm 0,15$
Z805	8,0%Cr, 1,4% Fe, 12,5%Si, resto Zn	$8,9 \pm 0,34$

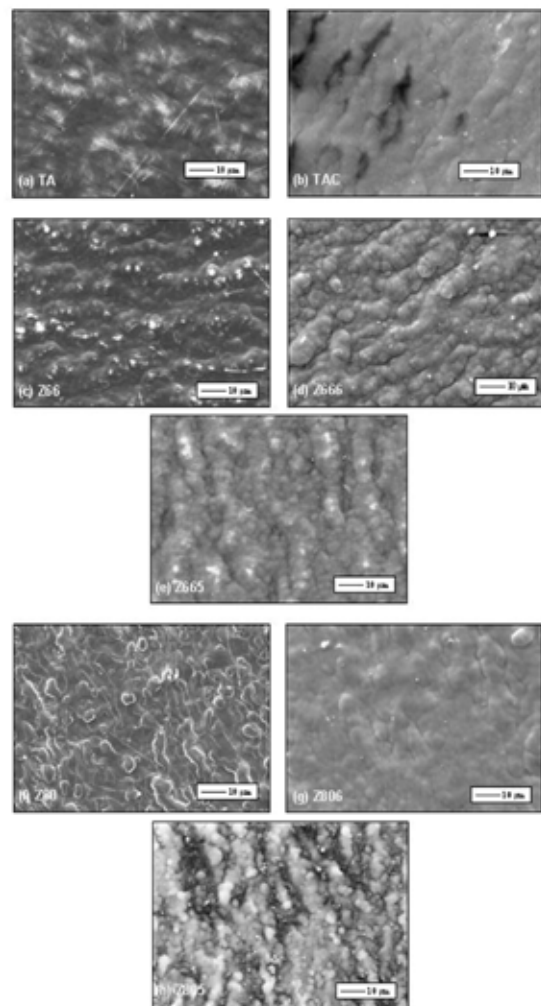
### 3.1 Morfología

La Fig. 1 ilustra que la capa de conversión está distribuida sobre toda la superficie y también que, excepto en aquellas zonas sometidas a un ataque químico preferencial, no presentaba la red de fisuras características de los cromados [18,19]. Tal resultado sugiere que una orientación individual de los cristales de cinc influencia la estructura de la capa de conversión [5]. Observadas con una magnificación de 1000X, la Fig. 1a ilustra que las muestras TA exhibían una superficie rugosa pero sin microporos mientras que las selladas (muestras TAC, Fig. 1b) presentaron como principal diferencia un aumento de la rugosidad superficial. Las Z66 (Fig. 1c) y TA mostraron una morfología totalmente similar porque en ellas fue usada la misma formulación para obtener la película de conversión (ver Tabla 3). Las Figs. 1d y 1e ilustran la morfología superficial de las muestras Z666 y Z665. El tratamiento sellante tipo 2 (muestra Z666) fue poco efectivo debido a las fisuras y microporos formados en la capa de conversión; por su parte, toda la superficie de la Z665 exhibía pequeñas partículas esféricas, las cuales mostraron una fuerte tendencia a aglomerarse formando filamentos de grupos de partículas inorgánicas. Las muestras Z80, Fig. 1f, presentaban un crecimiento irregular de su superficie. Este mismo tipo de tratamiento de conversión sellado con diferentes productos condujo a fabricar las muestras Z806 (Fig. 1g) y Z805 (Fig. 1h) cuya morfología, similar a la de las Z666 y Z665 (Figs. 1d y e, respectivamente), es indicativa del hecho que el proceso de sellado no es influenciado por la formulación del tratamiento de conversión.

### 3.2 Comportamiento electroquímico

#### 3.2.1 Diagramas de Bode y dependencia con el tiempo de los componentes resistivos y capacitivos de la impedancia

Los diagramas de Bode para distintos sistemas acero/cinc/capa de conversión a base de  $Cr^{3+}$  fueron obtenidos durante las primeras 10 h de inmersión en solución 0,5 M de  $Na_2SO_4$ . Por falta de espacio, son mostrados solamente los correspondientes a las muestras identificadas como TA y TAC, Fig. 2. En ésta puede verse que, independientemente de la ausencia (TA) o presencia (TAC) de un sellante, la variación del módulo  $|Z|$  de impedancia con el tiempo de inmersión es casi inexistente y que, en ambos casos, el valor máximo fluctuó en el rango  $10^3$ - $10^5 \Omega cm^2$ .



**Figura 1.** Microestructura de los recubrimientos ensayados. Magnificación: 1,000X.



Sin embargo, la mayor sensibilidad del ángulo de fase (Teta) para mostrar cambios en la actividad electroquímica de las superficies ensayadas permite visualizar que, aunque poco significativos, algunos cambios existieron. A primera vista, tanto en ausencia como en presencia del sellante puede suponerse la presencia de al menos tres constantes de tiempo. Asimismo, que los relativamente bajos valores ( $Teta < 75^\circ$ ) del ángulo de fase medidos en todo el intervalo de frecuencias son demostrativos que la impedancia de las muestras TA y TAC es más bien de tipo resistiva. Esto es atribuible a que el delgado espesor de la capa de conversión base  $Cr^{3+}$  (en adelante CCC) hizo que esta última tuviera defectos (microfisuras, poros) intrínsecos y, por ende, un pobre comportamiento dieléctrico.

La interpretación de estos resultados experimentales presume que el aumento del valor del  $|Z|$  es debido a un incremento de la resistencia a corroerse de la superficie del recubrimiento causada por la pasivación de la misma. Sin embargo, su decrecimiento en función del tiempo de exposición no puede ser explicado solamente en base a cambios de la mencionada pasivación superficial. Por lo tanto, con el fin de analizar el comportamiento frente a la corrosión de superficies tratadas con  $Cr^{3+}$  es necesario encontrar un circuito eléctrico equivalente que permita cuantificar los parámetros eléctricos que componen la impedancia de ese circuito.

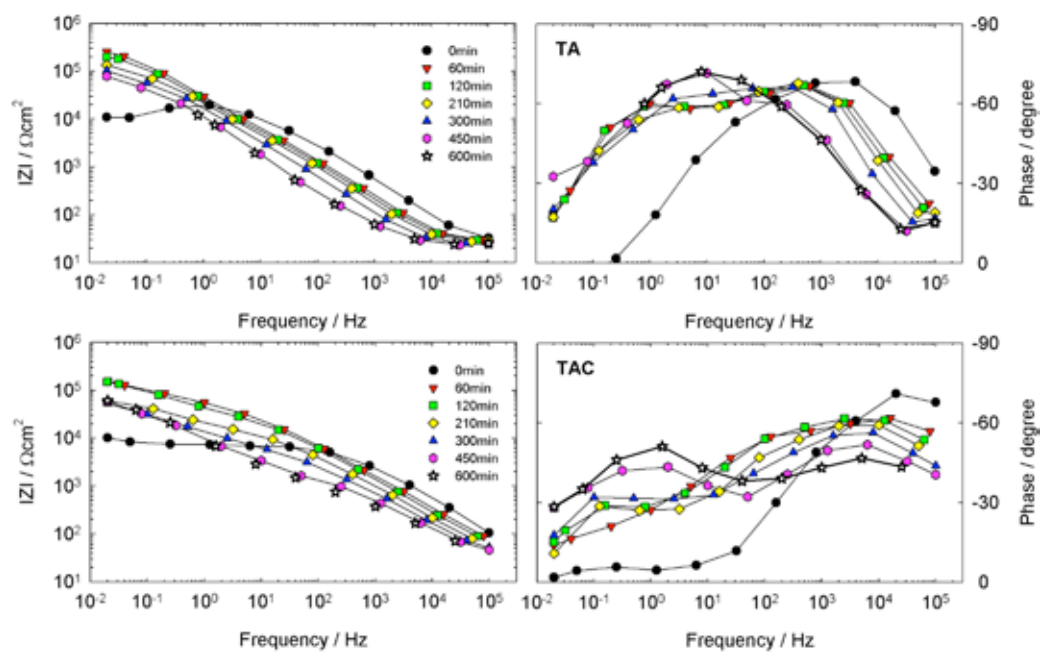
En base a lo visualizado en los diagramas de Bode mostrados en la Fig. 2, también en los correspondientes a las otras muestras ensayadas, y a rápidos ajustes preliminares se dedujo que el circuito equivalente "más probable" [14] para ajustar los obtenidos datos experimentales de impedancia estaba compuesto por tres o más constantes de tiempo. La primera de ellas,  $R_1C_1$ , representa la respuesta resistiva-capacitiva de los defectos de la CCC.; la segunda,  $R_2C_2$ , describe la resistencia a la transferencia de cargas y la capacidad de la doble capa asociadas al proceso faradaico; la tercera  $R_3C_3$ , pone de manifiesto el efecto causado a la impedancia por el depósito de productos de corrosión del cromo en los defectos del recubrimiento [20, 21]; y finalmente, el circuito incluye una componente difusional que, en muchos casos, mejora sensiblemente la calidad del ajuste. Definiciones de la evolución de los parámetros eléctricos que componen el descrito circuito equivalente son representadas en la Fig.3. El valor de la resistencia ( $R_1$ ) en los defectos de la CCC fluctuó entre máximos y mínimos de  $10^5$ - $10^1 \Omega cm^{-2}$  (TA) y  $10^5$ - $10^2 \Omega cm^{-2}$  (TAC), respectivamente. Después de 300 min de inmersión, y particularmente para la muestra TA, estos valores fueron comparativamente mucho menores que los obtenidos para la resistencia a la transferencia de carga ( $R_2$ ) y a la resistencia de los productos de corrosión del recubrimiento ( $R_3$ ). Esto indica que el efecto de  $R_1$  sobre la resistencia a la corrosión de la CCC no es significativo.

El mismo tipo de respuesta fue observado al ser analizada la

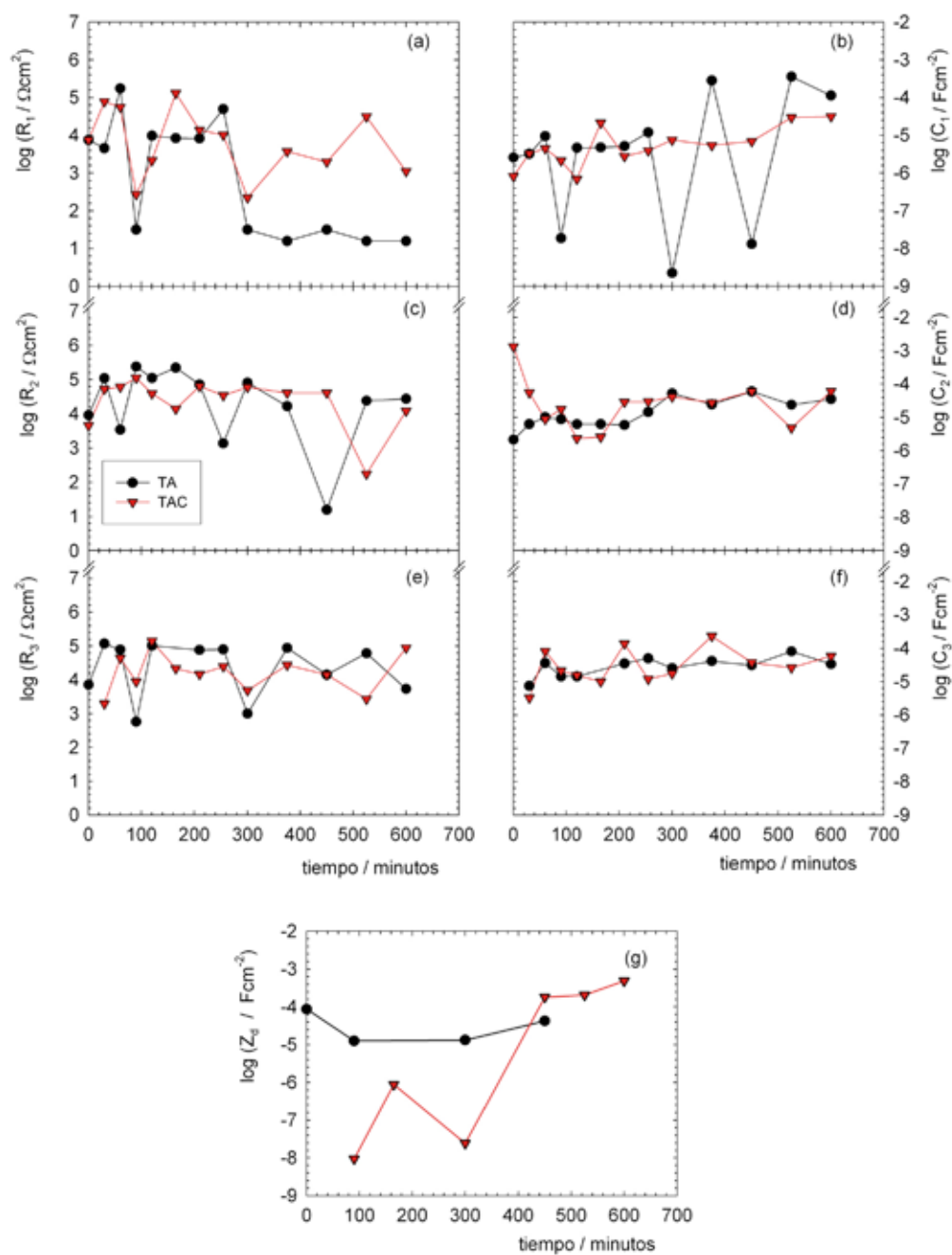
componente capacitiva de la impedancia. Así, en la atribuida al recubrimiento,  $C_1$ , su incremento puede ser provocado por un aumento de la superficie de la CCC debido a la corrosión de la misma y/o a que su constante dieléctrica aumentó al absorber agua. Por su parte, el incremento de la resistencia  $R_2$  entre la CCC y el electrolito significa la aparición de una mayor dificultad para que el proceso faradaico tenga lugar debido a las propiedades pasivantes del  $Cr^{3+}$ . En tal sentido, se sugiere que la CCC actúa como una barrera capaz de evitar el contacto del cinc con el medio corrosivo.

Las variaciones de la capacidad ( $C_2$ ) de la doble capa son atribuidas a que su valor es proporcional al área involucrada en la reacción electroquímica, es decir, al área de los defectos del recubrimiento en contacto con la solución. Consecuentemente, un aumento de  $C_2$  señala que la corrosión en esas áreas es más severa y que éstas pueden aumentar y/o disminuir con el tiempo de inmersión. Inicialmente, la resistencia ( $R_3$ ) de los productos de corrosión de la CCC aumentó con el tiempo de inmersión y luego disminuyó, situación que se fue repitiendo en función del tiempo. Campestrini et al. [22] reportaron que densos productos de corrosión de la CCC depositados en el interior de los defectos de esta última afectaban la difusión de los portadores de carga a través de la CCC. Así, el aumento de  $R_3$  fue asociado al de los densos productos depositados, quienes actúan como una barrera difusional para especies iónicas tales como  $Cl^{-1}$ ,  $SO_4^{2-}$ , etc. Al incrementarse el tiempo de exposición es esperable que la corrosión en el interior de los defectos llegue a ser más severa y dé lugar a una propagación de los mismos. Finalmente, la capa de productos de corrosión depositada se ablanda y, después de un cierto tiempo crítico, deja de actuar como barrera difusional. Por consiguiente, el aumento de  $R_3$  es el resultado de la propagación de los defectos. Las pequeñas variaciones experimentadas por el valor de  $C_3$  durante el ensayo sugieren que el área de los productos de corrosión en contacto con la solución no sufrió cambios significativos.

Siendo por definición el valor de  $Z_o$  inversamente proporcional al componente de la admitancia del sistema que es independiente de la frecuencia, la evolución de  $Z_o$  es indicativa de la mayor o menor dificultad que debe enfrentar la transferencia de materia a través de los defectos de la CCC. Una de las causas probables de su aumento es el depósito de productos de corrosión de la CCC en esos defectos mientras que la disminución estaría asociada con la lixiviación de aquéllos hacia la solución una vez ablandados por el contacto continuo con la solución y/o con la aparición de nuevos defectos.



**Figura 2.** Diagramas de Bode ilustrando la dependencia de la impedancia de muestras TA y TAC con el tiempo de inmersión en solución 0,5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



**Figura 3.** Evolución de los parámetros resistivos y capacitivos correspondientes a las muestras TA y TAC inmersas en solución 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

#### 4. CONCLUSIONES

A partir del análisis de los espectros de impedancia de las distintas muestras ensayadas en función del tiempo de inmersión en solución 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el comportamiento electroquímico de aquéllas pudo ser bien descripto mediante el circuito equivalente elegido como el “más probable”, considerando los defectos en la CCC y los productos de corrosión depositados en ellos.

Además, el comportamiento frente a la corrosión de las CCC pudo ser explicado por la variación de  $R_2$  y  $R_3$ . El aumento de  $R_3$  indica el incremento de la cantidad de productos de corrosión de la CCC en los defectos de esta última, los cuales actúan como una barrera difusional al transporte de iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a través de la CCC. Sin embargo, a tiempos de inmersión crecientes, la corrosión en el interior de los defectos llega a ser más severa causando la propagación de estos y, con ello, la repetición del ciclo descripto.

Los sellantes aplicados a las muestras TA, Z66 y Z80 para obtener, respectivamente, las TAC, Z665, Z666, Z805 y Z806, no provocaron mejoras sustantivas del comportamiento frente a la corrosión de las distintas CCC. Sin embargo, a pesar de no alcanzar las propiedades protectoras de las capas de conversión base Cr<sup>6+</sup>, las obtenidas reemplazándolo por Cr<sup>3+</sup> constituyen una alternativa válida cuya prestación puede ser mejorada estudiando nuevas formulaciones.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la UNLP de Argentina por el apoyo económico brindado para la ejecución de este trabajo.

#### REFERENCIAS

- [1] H.E. Townsend, *Material Performance*, 30, p.p 60, 1991.
- [2] J. Bibber, *Metal Finishing*, 100, p.p. 98, 2002.
- [3] C. Gabrielli, M. Keddam, F. Minoutlet-Laurent, K. Ogle and H. Perrot, *Electrochimica Acta*, 48, p.p. 965, 2003.
- [4] M. Kendig and R. Bucheit, *Proceedings of Corrosion 2000*, NACE, Orlando, USA, March, 2000.
- [5] X. Zhang, C. van den Bos, W.G. Sloof, H. Terryn, A. Hovestad, and J.H.W. de Wit, *Surface Engineering*, 20 p.p. 244, 2004.
- [6] C.R. Tomachuk, F.M. Queiroz, and I. Costa, *ECS Transactions (online)*, 43 p.p. 45, 2012.
- [7] C.R. Tomachuk, C.I. Elsner, and A.R. Di Sarli, *Materials Sciences and Applications*, 1, p.p. 202, 2010.
- [8] F. Rosalbino, G. Scavino, G. Mortarino, E. Angelini, and G. Lunazzi, *Journal of Solid State Electrochemistry* 15, p.p. 703, 2011.
- [9] T. Bellezze, G. Roventi, and R. Fratessi, *Surface and Coatings Technology* 155, p.p. 221, 2002.
- [10] C.R. Tomachuk, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, and O.B. Ferraz, *Journal of Coatings Technology and Research* 7, p.p. 493, 2010.
- [11] X. Zhang, C. van Den Bos, W.G. Sloof, A. Hovestad, H. Terryn and J.H.W. de Wit, *Surface and Coatings Technology* 199, p.p. 92, 2005.
- [12] B. Da Fonte, Jr. and M.C. Mich, US Patent 4.359.345, 1982.
- [13] ASTM B499-09, Standard test method for measurement of coating thicknesses by the magnetic method: nonmagnetic coatings on magnetic basis metals, 10p, 2009.
- [14] A. Boukamp, “Equivalent Circuit”, report CT88/265/128, CT89/214/128, University of Twente, The Netherlands, 1989.
- [15] J-J. Duprat and L. Thiery. Internal Report – Coventya GmbH, November 2007 .
- [16] P. Preikschat, and R. Jansen, *Jahrbuch Oberflächentechnik*, 1, p.p. 38, 2001.
- [17] L. Gianelos, *Plating Surface Finishing*, 66 p.p. 56, 1979.
- [18] K.W. Cho, V.S. Rao, and H. Kwon, *Electrochimica Acta*, 52, p.p. 4449, 2007.
- [19] M.P. Gigandet, J. Faucheu, and M. Tachez, *Surface and Coatings Technology*, 89, p.p. 285, 2002.
- [20] J. Pang, A. Briceno and S. Chander, *Journal of Electrochemical Society* 137, p.p. 3447, 1990.
- [21] P.L. Bonora, F. Deflorian, and L. Fedrizzi, *Electrochimica Acta* 41, p.p. 1073, 1996.
- [22] P. Campestrini, and E.P.M. Van Westing, *Electrochimica Acta* 47, 1097, 2002.